

**Family list**

**1** family member for:

**JP10050480**

Derived from 1 application.

**1 LIGHT-EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF**

Publication info: **JP10050480 A** - 1998-02-20

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**LIGHT-EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF**

**Patent number:** JP10050480  
**Publication date:** 1998-02-20  
**Inventor:** HIMESHIMA YOSHIO; FUJIMORI SHIGEO; KOHAMA TORU  
**Applicant:** TORAY INDUSTRIES  
**Classification:**  
**- International:** *C09K11/06; H05B33/10; H05B33/14; C09K11/06; H05B33/10; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06; H05B33/10*  
**- european:**  
**Application number:** JP19970107081 19970424  
**Priority number(s):** JP19970107081 19970424; JP19960102851 19960424

**Report a data error here**

**Abstract of JP10050480**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an element, which can emit the light with a high luminance at a low power and which has high stability, by providing a material for emitting the light between a positive electrode and a negative electrode so as to emit the light with the electric energy, and doping the material with dopant for emitting the light. **SOLUTION:** Donor material is used for doping of an electron transporting layer. In the case of doping a hole-transporting layer, an acceptor material is used. As the donor materials, alkali metal, alkali earth metal and amino compound are used. Sodium and potassium or the like, which can be easily deposited in the vacuum and which is easy to be diffused in the organic thin film, is desirable. Quantity of doping is desirably set at 5% or less in consideration for damages to the organic material. As the electron-transporting material to be doped, tris, aluminum, bis or the like is used.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-50480

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H05B 33/14

H05B 33/14

C09K 11/06

C09K 11/06

Z

H05B 33/10

H05B 33/10

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-107081

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 4 月24日

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(31) 優先権主張番号 特願平8-102851

(72) 発明者 姫島 義夫

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(32) 優先日 平 8 (1996) 4 月24日

(72) 発明者 藤森 茂雄

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 小濱 亨

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電気エネルギーの利用効率が高く長時間の駆動にも安定な発光素子を提供する。

【解決手段】 正極と負極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該発光を司る物質がドーピングされていることを特徴とする発光素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】正極と負極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、前記発光を司る物質にドーパントをドーピングすることを特徴とする発光素子。

【請求項 2】ドーパントがドナー性を持っていることを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 3】ドナー性を持ったドーパントが、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムおよびアンモニアから選ばれる少なくとも一種類からなる物質であることを特徴とする請求項 2 記載の発光素子。

【請求項 4】ドーピングされた発光を司る物質が電子輸送性を持つことを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 5】ドーピングされる発光を司る物質に対してドーパントのドーピング量が 10% 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 6】ドーピングされる発光を司る物質に対してドーパントのドーピング量が 5% 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 7】ドーピングされた発光を司る物質に隣接して陰電極が形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 8】有機層を金属蒸気に晒すことによってドーピングすることを特徴とする発光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機などの分野に利用可能な面状発光体用の発光素子およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】負極から注入された電子と正極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われるようになってきた。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴である。

【0003】有機積層薄膜素子が高輝度に発光することは、コダック社の C. W. Tang らによって初めて示された (Appl. Phys. Lett. 51 (12) 21, p. 913, 1987)。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITO ガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層であり、かつ電子輸送層でもあるトリス (8-ヒドロキシキノリノラト) アルミニウム、そして負極として Mg : Ag を順次設けたものであり、10V 程度の駆動電圧で 1000 cd/m<sup>2</sup> の緑色発光が可能であった。現在は、上記の素子構成要素の他に発光層と機能

分離された電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

【0004】このような素子では電子の供給を促進できれば素子特性を向上させることが可能である。電子供給促進には電子輸送能力の向上、電子注入効率向上、そしてその両方の三通りの方法が考えられる。例えば、素子内の電子輸送能力を向上して電子の供給を向上させる例として、特開平 6-322362 号公報を例示することができる。即ち、本公報には 10-ヒドロキシベンゾ

[h] キノリン金属錯体が高い電子輸送能力を持つことから、トリス (8-ヒドロキシキノリノラト) アルミニウムを用いた素子より高い素子性能を示すことが示されている。しかし、ポリアセチレンやポリピロールのような共役系ポリマーにおいてドーピングによって電気伝導率が向上することは、周知のことである。

【0005】一方、電子注入を向上することによる電子供給促進として、リチウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ベリリウムやそれらの合金である低仕事関数陰電極の使用が好ましいことが、特開昭 60-196980 号公報、特開昭 63-264692 号公報、特開平 2-155955 号公報、特開平 2-234394 号公報、特開平 4-212287 号公報などに、また有機物とこれらの金属との共蒸着層の介在による電子注入向上については、特開平 7-268317 号公報に、また陰電極と有機層の界面剥離を防止する目的で陰極材料と有機材料のそれぞれの成分が漸増するように共蒸着する方法が特開平 4-133286 号公報に記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明に関する発光素子では、正孔と電子がそれぞれ正極と負極から注入されて素子内で再結合が起こることによって発光が可能となる。しかし、従来技術では、高い電子移動度を示す材料がなかったために、正孔の注入の方が優勢で素子特性を十分に発現することができなかった。そこで、前述のように電子移動度の高い材料を開発したり、電子の注入効率を上げて素子性能を向上させている。

【0007】しかし、本発光素子に適合した電子輸送材料はかなり限られており、現在最高の特性を示す材料を用いても電子の供給は不足している。また、前記低仕事関数陰電極およびこれらの金属と有機物の混合層は、非常に活性であるため劣化が激しく、キャッピング層を設けたり、厳しく封止しないとたちまち素子特性が低下してしまうし、混合層や合金陰電極においては共蒸着法を用いるために各成分の制御が困難で工程が複雑であるばかりか再現性にも乏しかった。本発明は、かかる問題を解決し、低電力で高輝度発光が可能で安定性の高い素子を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、正極と負極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、前記発光を司る物質にドーパントをドーピングすることにより前記課題を解決できる。さらに前記発光を司る物質にドーパントをドーピングする際に意外にも有機層を微量の金属蒸気に晒すだけでドーピングできる製造方法を見だし本発明に至った。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において正極は、光を取り出すために透明であればよく、その成分としては、インジウム、錫、金、銀、亜鉛、アルミニウム、クロム、ニッケル、酸素、窒素、水素、アルゴン、炭素から選ばれる少なくとも一種の元素からなることが多いが、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマなど特に限定されるものでない。本発明において好ましい例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）があげられるが、パターニング加工などを施すディスプレイ用途などにおいては、加工性に優れたITOが特に好適な例としてあげることができるが、表面抵抗を下げたり電圧降下抑制のために少量の銀や金などの金属が含まれていても良く、また、錫、金、銀、亜鉛、インジウム、アルミニウム、クロム、ニッケルをガイド電極として使用することも可能である。中でもクロムはブラックマトリックスとガイド電極の両方の機能を持たせることができることから好適な金属である。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶことができるが、通常100~300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.7mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO<sub>2</sub>などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。ITO膜形成方法は、電子ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0010】負極は、通常ドーピング層と隣接しており、電気伝導性がある電子の注入を実現できるものであれば特に限定されない。具体的には、白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、炭素、パラジウム、クロム、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用

いた合金などが好ましい例として挙げられる。中でも電極の形成の容易さや安定性を考慮すると銀、アルミニウム、インジウムなどが特に好ましい例として挙げることができる。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線、スパッタリング、イオンプレーティング、ペーストのコーティングなど導通を取ることができれば特に制限されないが、本発明では手軽にできる抵抗加熱蒸着法を使用している。

【0011】発光を司る物質とは、1) 正孔輸送層/発光層、2) 正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 発光層/電子輸送層、4) 以上の組み合わせ物質を一層に混合した形態、そして、5) 発光層単独のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)~3)の多層積層構造の他に4)5)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料および/または電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。

【0012】正孔輸送層は正孔輸送材料単独で、あるいは正孔輸送材料と高分子結着剤により形成され、正孔輸送材料としてはN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)などのトリフェニルアミン類、N-イソプロピルカルバゾールなどの3級アミン類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが特に限定されるものではない。これらの正孔輸送材料は、積層型の素子の場合、単独で正孔輸送層を形成してもよいし、二種類以上を混合または積層してもよい。例えば、ITO透明電極に正孔輸送材料として、まずフタロシアニンを蒸着して続いてTPDを積層した正孔輸送層は素子の性能を安定化するし、ポリビニルカルバゾール中にTPDを分散した正孔輸送層を持つ素子は、電圧耐性が向上する。

【0013】発光材料は主に以前から発光体として知られていたアントラセンやピレン、そして前述のトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウムや10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン金属錯体の他にも、例えば、ビススチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリバラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。また発光層に添加するドーパントとしては、前述のルブレン、キナクリドン誘導体、ジアザインダセン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、Nile Red、ペリノン、ペリレン、クマリン誘導体などがそのまま使用できる。

【0014】電子輸送材料としては、電界を与えられた電極間において負極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質としてトリス（8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム、ビス（10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト）ベリリウム、2-（4-ビフェニル）-5-（4-*t*-ブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（*t*-BuPBD）などのオキサジアゾール系誘導体、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の1, 3-ビス（4-*t*-ブチルフェニル-1, 3, 4-オキサジソリル）ビフェニレン（OXD-1）、1, 3-ビス（4-*t*-ブチルフェニル-1, 3, 4-オキサジソリル）フェニレン（OXD-7）、トリアゾール系誘導体、フェナントロリン系誘導体などがある。

【0015】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ（*N*-ビニルカルバゾール）、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0016】発光を司る物質の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光を司る物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、経験的には10~1000nmの間から選ばれる。

【0017】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにするべきである。

【0018】本発明において透明な電極とは、可視光の光線透過率が30%以上であれば使用に大きな障害はないが、理想的には100%に近い方が好ましい。ITO電極などは80%以上の光線透過率を示すものもあるが、表面抵抗が低いものは光線透過率が低いものが多い

ので、素子特性とのバランスを取りながら選択する必要がある。基本的には、透明な電極は可視光全域にわたってほぼ同程度の透過率を持つことが好ましい。これはある特定の波長にのみ吸収のある透明電極を使用した場合、実際の発光色が透明電極を透過することによって変化することがあるためである。従って、通常は発光色そのままで使用したいので平均的な透過率が必要となる。但し、色を変えたい場合は積極的に吸収を持たせることも可能であるが、通常はカラーフィルターや干渉フィルターを用いて変色させる方が技術的には容易である。

【0019】本発明においてドーピングは、共役系ポリマーのように素子内の有機層の電気伝導性向上ならびにキャリア注入を容易ならしめる目的がある。本発明の素子は、電子輸送材料と正孔輸送材料から成っている。従って、ドーピングの効果は、正孔輸送能力と電子輸送能力向上のどちらでも期待できる。しかし、本発明の場合特に電子輸送能力向上を目的としていることから、電子輸送層へのドーピングについて具体例を示す。まず、ドーピングを行うためにはドーパントが必要であり、電子輸送層にドーピングするには、ドナー性物質を用いる。逆に、正孔輸送層にドーピングする場合は、アクセプター性物質を使用することになる。ドナー性物質は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アミノ化合物、アンモニア、テトラチアフルバレン誘導体、テトラセナフルバレン誘導体などが挙げられる。中でも真空中で容易に蒸着できて、有機薄膜の中に拡散しやすいナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、サマリウム、アンモニアが好ましい物質である。ドーピング量には適切値があり、性能発現のことを考慮するとドーピングされる物質に対して10%以下であることが好ましいが、有機物へのダメージを考慮すると5%以下がより好ましい。ドーピング量は、通常SIMSなどの測定法を用いて検量補正して定めることが望ましいが、通常は蒸着時の水晶振動子モニターでの膜厚測定が対比していると考えてよい。即ち、リチウム金属の場合は電子輸送層の膜厚が30~100nmの場合、モニター値で3nm以下、好ましくは1.5nm以下、更に好ましくは0.5nm以下であり、マグネシウム金属の場合は、モニター値で50nm以下、好ましくは10nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、カルシウム金属の場合は、モニター値で30nm以下、好ましくは5nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、ナトリウム金属の場合は、モニター値で10nm以下、好ましくは3nm以下、更に好ましくは1nm以下であり、カリウム金属の場合は、モニター値で10nm以下、好ましくは3nm以下、更に好ましくは1nm以下であれば前記適切値に入っていると考えてよい。蒸着速度も素子の特性に大きく影響するが、素子構成や金属によって最適な速度が存在する。個々には示さないがこれら最適な蒸着速度を使用することが肝要であ

る。

【0020】陰電極は、ドーピング操作が終了してから引き続き行われる。これは、素子への電力供給が可能であればどのような材料をも用いることが可能である。この点で合金を使用する電極に比べて安定な電極材料が使用できるし、共蒸着をする必要がないために電極の特性も再現性よく発現できる。具体的には、白金、金、銀、銅、鉄、アルミニウム、インジウム、パラジウム、クロム、ニッケル、亜鉛、炭素、タンタル、タングステン、導電性高分子、酸化錫、ITOまたはこれらの合金が使用できる。金属の抵抗値や安定性を考慮すると金、銀、銅、アルミニウムクロムがより好ましい例として挙げることができる。

【0021】ドーピングされる電子輸送材料としては、前記のトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(t-BuPBD)などのオキサジアゾール系誘導体、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の1,3-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジゾリル、ピフェニレン(OXD-1)、1,3-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジゾリル、フェニレン(OXD-7)、トリアゾール系誘導体、フェナントロリン系誘導体などが挙げられるが、これらの材料は、電子輸送材料であるとともに発光材料として機能する場合もある。つまり、ITO/N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)/トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III) 30 /リチウム/銀を順次積層した素子では、トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)が発光材料であるとともに電子輸送材料としての機能を果たしている。また、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウムなども同様の機能を果たしている。

#### 【0022】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

#### 【0023】実施例1

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして $1 \times 10^{-4}$  Paにまで真空引きした。そしてアルミナるつぽからN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを0.3nm/秒の速度で130nm蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を同じく0.3nm 40

/秒の速度で100nm蒸着した。真空中で $5 \times 5$ mm角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、タングステンボートから0.1nm/秒の速度でリチウムを1nm蒸着してから、0.5nm/秒の速度で銀を150nm蒸着した。本素子は、4Vで $4 \text{ cd/m}^2$ の発光が認められ、7V-1.75mAで $213 \text{ cd/m}^2$ 、12V-195mAで $16730 \text{ cd/m}^2$ の最高発光輝度が得られた。

#### 【0024】実施例2

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして $1 \times 10^{-4}$  Paにまで真空引きした。そしてタンタル製クヌーセンセルから銅フタロシアニンを0.3nm/秒の速度で20nm、続いてアルミナるつぽからビス(3-メチルフェニルカルバゾール)を0.3nm/秒の速度で100nm蒸着し、更にタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を同じく0.3nm/秒の速度で100nm蒸着した。真空中で $5 \times 5$ mm角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、タングステンボートから0.05nm/秒の速度でリチウムを1.0nm蒸着してから、0.5nm/秒の速度でアルミニウムを200nm蒸着した。本素子は、5.61Vで $115 \text{ cd/m}^2$ の発光が認められ、7.42V-5.00mAの低電力で $1289 \text{ cd/m}^2$ の発光輝度が得られた。

#### 【0025】実施例3

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして $1 \times 10^{-4}$  Paにまで真空引きした。そしてタンタル製クヌーセンセルから銅フタロシアニンを0.3nm/秒の速度で20nm、続いてアルミナるつぽからビス(3-メチルフェニルカルバゾール)を0.3nm/秒の速度で100nm蒸着し、更にタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を同じく0.3nm/秒の速度で100nm蒸着した。真空中で $5 \times 5$ mm角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、タングステンボートから0.05nm/秒の速度でリチウムを0.5nm蒸着してから、0.5nm/秒の速度でアルミニウムを200nm蒸着した。本素子は、4.92Vで $117 \text{ cd/m}^2$ の発光が認められ、6.7V-5.00mAの低電力で $1375 \text{ cd/m}^2$ の発光輝度が得られた。

#### 【0026】実施例4

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機

にセットして $1 \times 10^{-4}$  Paにまで真空引きした。そしてタンタル製クヌーセンセルから銅フタロシアニンを $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で $20 \text{ nm}$ 、続いてアルミナるつぽからビス(メチルフェニルカルバゾール)を $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で $100 \text{ nm}$ 蒸着し、更にタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を同じく $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で $100 \text{ nm}$ 蒸着した。真空中で $5 \times 5 \text{ mm}$ 角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、タングステンボートから $0.05 \text{ nm/秒}$ の速度でリチウムを $0.01 \text{ nm}$ 蒸着してから、 $0.5 \text{ nm/秒}$ の速度でアルミニウムを $200 \text{ nm}$ 蒸着した。本素子は、 $5.01 \text{ V}$ で $120 \text{ cd/m}^2$ の発光が認められ、 $6.78 \text{ V}-5.00 \text{ mA}$ の低電力で $1448 \text{ cd/m}^2$ の発光輝度が得られた。

#### 【0027】実施例5

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、 $12 \text{ mm}$ 幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして $1 \times 10^{-4}$  Paにまで真空引きした。そしてアルミナるつぽからN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で $130 \text{ nm}$ 蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を同じく $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で $100 \text{ nm}$ 蒸着した。真空中で $5 \times 5 \text{ mm}$ 角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、アルミナるつぽから $0.1 \text{ nm/秒}$ の速度でマグネシウムを $1 \text{ nm}$ 蒸着してから、 $0.5 \text{ nm/秒}$ の速度で銀を $150 \text{ nm}$ 蒸着した。本素子は、 $4 \text{ V}$ で $3 \text{ cd/m}^2$ の発光が認められ、 $7 \text{ V}-1.72 \text{ mA}$ で $153 \text{ cd/m}^2$ 、 $13 \text{ V}-155 \text{ mA}$ で $13210 \text{ cd/m}^2$ の最高発光輝度が得られた。

#### 【0028】実施例6

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、 $12 \text{ mm}$ 幅のITO帯が残るようにエッチングして基板を洗浄した。ポリビニルカルバゾールのジクロロエタンに溶解し(濃度 $8.5 \text{ mg/g}$ )、 $0.5 \mu\text{m}$ のPTFEフィルターで濾過して溶液を調整した。この溶液からITO基板ディップコーティングでポリビニルカルバゾールを $20 \text{ nm}$ 塗布した(引上げ速度 $50 \text{ mm/分}$ )。この基板を $5 \times 5 \text{ mm}$ 角の素子ができるようにマスクとともに真空蒸着機にセットして $2 \times 10^{-4}$  Paにまで真空引きした。そして、タンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で $150 \text{ nm}$ 蒸着した。そして、タングステンボートから $0.2 \text{ nm/秒}$ の速度でナトリウムを $1.1 \text{ nm}$ 蒸着してから、続いてタングステンボートから $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で銀を $150 \text{ nm}$ 蒸着した。本素子は、 $4.5 \text{ V}$ で $2 \text{ cd/m}^2$ の発光が認めら

れ、 $8.4 \text{ V}-2.0 \text{ mA}$ で $195 \text{ cd/m}^2$ 、 $14.2 \text{ V}-100 \text{ mA}$ で $11370 \text{ cd/m}^2$ の最高発光輝度が得られた。

#### 【0029】実施例7

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、 $12 \text{ mm}$ 幅のITO帯が残るようにエッチングして基板を洗浄した。この基板を真空蒸着機にセットして $2 \times 10^{-4}$  Paにまで真空引きした。そしてタンタル製クヌーセンセルからN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で $50 \text{ nm}$ 蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を同じく $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で $60 \text{ nm}$ 蒸着した。一度、チャンバーを大気圧に戻し、 $5 \times 5 \text{ mm}$ 角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、 $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度でカルシウムを $1 \text{ nm}$ 蒸着してから、 $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で銀を $150 \text{ nm}$ 蒸着した。本素子は、 $4 \text{ V}$ で発光が認められ、 $10 \text{ V}-1.19 \text{ mA}$ で $135 \text{ cd/m}^2$ 、 $18 \text{ V}-124 \text{ mA}$ で $13230 \text{ cd/m}^2$ の最高発光輝度が得られた。

#### 【0030】実施例8

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、 $12 \text{ mm}$ 幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして $2 \times 10^{-4}$  Paにまで真空引きした。そしてタンタル製クヌーセンセルからN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で $50 \text{ nm}$ 蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を同じく $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で $60 \text{ nm}$ 蒸着した。一度、チャンバーを大気圧に戻し、薄膜をコーティングした基板をアンモニア飽和環境下に3分晒した。その後、 $5 \times 5 \text{ mm}$ 角の素子ができるようにマスクをセットして $2 \times 10^{-4}$  Paにまで真空引きしてから $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で、 $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度でアルミニウムを $50 \text{ nm}$ 蒸着した。本素子は、 $5 \text{ V}$ で発光が認められ、 $10 \text{ V}-2.62 \text{ mA}$ で $117 \text{ cd/m}^2$ の発光輝度が得られた。

#### 【0031】比較例1(ドーピングのない場合)

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、 $12 \text{ mm}$ 幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして $1 \times 10^{-4}$  Paにまで真空引きした。そしてアルミナるつぽからN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で $130 \text{ nm}$ 蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を同じく $0.3 \text{ nm/秒}$ の速度で $100 \text{ nm}$ 蒸着した。真空中で $5 \times 5 \text{ mm}$ 角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、



0.5nm/秒の速度で銀を150nm蒸着した。本素子は、6Vで2cd/m<sup>2</sup>の発光が認められ、10V-3.63mAで160cd/m<sup>2</sup>、16V-150mAで2910cd/m<sup>2</sup>の最高発光輝度が得られた。

【0032】比較例2（ドーピングのない場合）

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングして基板を洗浄した。この基板を真空蒸着機にセットして $2 \times 10^{-3}$ Paにまで真空引きした。そしてタンタル製クヌーセンセルからN、N'-ジフェニル-N、N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを0.3nm/秒の速度で50nm蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を同じく0.3nm/秒の速度で60nm蒸着した。一度、チャンバーを大気圧に戻し、5×5mm角の素子ができるようにマスクをセットした。その後、0.3nm/秒の速度でアルミニウムを50nm蒸着した。本素子は、5Vで発光が認められ、12V-1.86mAで100cd/m<sup>2</sup>、18V-75mAで2320cd/m<sup>2</sup>の最高発光輝度が得られた。

【0033】比較例3

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングして基板を洗浄した。ポリビニルカルバゾールのジクロロエタンに溶解し(濃度8.5mg/g)、0.5μmのPTFEフィルターで濾過して溶液を調整した。この溶液からITO基板ディップコーティングでポリビニルカルバゾールを20nm塗布した(引上げ速度50mm/分)。この基板を5×5mm角の素子ができるようにマスクとともに真空蒸着機にセットして $2 \times 10^{-3}$ Paにまで真空引きした。そして、タンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を0.3nm/秒の速度で100nm蒸着した。そして、

タングステンボートから0.2nm/秒の速度でリチウムを30nm蒸着してから、続いてタングステンボートから0.3nm/秒の速度で銀を150nm蒸着し、積層負極を得た。本素子は、15.9V-4.0mAで360cd/m<sup>2</sup>、19.7V-20mAで1820cd/m<sup>2</sup>の最高発光輝度が得られた。

【0034】参考例(電子輸送層中のドーパントの検出)

ITO基板を1×2mmの大きさに切り出し洗浄した。UV-オゾン処理を施してから真空蒸着機に固定して $1 \times 10^{-4}$ Paにまで真空引きした。そしてアルミナるつぽからN、N'-ジフェニル-N、N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを0.3nm/秒の速度で90nm蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)ガリウムを同じく0.3nm/秒の速度で100nm蒸着した。続いて、タングステンボートから0.5nm/秒の速度でマグネシウムを50nm、そして0.5nm/秒の速度でアルミニウムを150nm蒸着した。得られた素子の陰電極をテープを用いて剥離してすぐにSIMS測定を行った。測定条件は、一次イオン種はO<sup>2+</sup>、一次イオンエネルギー3keV、一次イオン電流50nm、ラスター領域600×600μm、ゲート率60%、分析領域360×360μm、検出二次イオンは正イオン、電子スプレー条件0.7kV-3.0A(F4.0)、測定時真空度 $2 \times 10^{-6}$ Pa、H-Q-Hは#14である。その結果、電子輸送層であり発光層でもあるトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)ガリウム中へのマグネシウムの拡散が認められた。

【0035】

【発明の効果】本発明は、電気エネルギーの利用効率が高く長時間の駆動にも安定な発光素子を提供できるものである。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**